

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 61-057379

(43)Date of publication of application : 24.03.1986

(51)Int.Cl. B41M 5/00
D21H 5/00

(21)Application number : 59-179939 (71)Applicant : MITSUBISHI PAPER MILLS LTD
(22)Date of filing : 28.08.1984 (72)Inventor : MIYAMOTO SHIGEHICO
YAMAZAKI TAKASHI

(54) INK JET RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance high-speed ink absorption property, color reproduction or the like in ink jet recording, by incorporating a porous inorganic pigment, a cationic resin and a water-soluble aluminum salt in an ink jet recording medium.

CONSTITUTION: A porous inorganic pigment, a cationic resin and a water-soluble aluminum salt are dispersed or dissolved in water, and an adhesive, other inorganic pigments or the like is added thereto, as required, to prepare a coating liquid. The coating liquid is applied to a base such as a paper and a thermoplastic resin film by a size press, a gate roll coater or the like, followed by drying to produce the recording medium. A water base recording liquid is jetted from an orifice onto the recording medium to record an image. The porous inorganic pigment may be, for example, one which is prepared by coagulating primary particles of synthetic silica and forming therefrom a dried powder with an average secondary particle diameter of 0.5W30 μ m.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-57379

⑤ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

④ 公開 昭和61年(1986)3月24日

B 41 M 5/00
D 21 H 5/006771-2H
7199-4L

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑥ 発明の名称 インクジェット記録媒体

⑦ 特 願 昭59-179939

⑧ 出 願 昭59(1984)8月28日

⑨ 発 明 者 宮 本 成 彦 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑩ 発 明 者 山 崎 岳 志 東京都葛飾区東金町1丁目4番1号 三菱製紙株式会社中央研究所内

⑪ 出 願 人 三菱製紙株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番2号

⑫ 代 理 人 本 木 正 也

明 細 書

1. 発明の名称

インクジェット記録媒体

2. 特許請求の範囲

(1) 水性の記録液体をオリフィスから噴射、飛翔させて、記録画像を形成するインクジェット記録媒体に於いて、該記録媒体が多孔性無機顔料、カチオン性樹脂及び水溶性アルミニウム塩を含有することを特徴とするインクジェット記録媒体。

(2) 多孔性無機顔料が合成シリカ及び水和アルミニウム酸化物の少なくとも一種から選ばれた顔料である特許請求の範囲第一項記載のインクジェット記録媒体。

(3) カチオン性樹脂が4級アンモニウム基を含む水溶性樹脂である特許請求の範囲第一項又は第二項記載のインクジェット記録媒体。

(4) 水溶性アルミニウム塩が硫酸アルミニウム及び/又は塩化アルミニウムである特許請求の範囲第一項、第二項又は第三項記載のインクジェット記録媒体。

(5) 水溶性アルミニウム塩が硫酸アルミニウムであり、かつその含有量がアルミニウム分(Al^{+3})として0.001乃至3 g/m²の範囲である特許請求の範囲第一項、第二項又は第三項記載のインクジェット記録媒体。

3. 発明の詳細の説明

(A) 産業上の利用分野

本発明はインクを用いて記録する記録媒体に関するものであり、特に媒体上に記録された画像や文字の濃度が高く、吸収性及び記録画像の保存性に優れたインクジェット用記録媒体に関するものである。

(B) 従来技術及びその問題点

インクジェット記録方式は、インクの微小液滴を種々の作動原理により飛翔させて、紙などの記録媒体に付着させ、画像、文字などの記録を行うものであるが、高速、低騒音、多色化が容易、記録パターンの融通性が大きい、更に現像、定着が不要等の特徴があり、漢字を含め各種図形及びカラー画像等の記録装置として、種々の用途に於い

て急速に普及している。更に、多色インクジェット方式により形成される画像は、製版方式による多色印刷や、カラー写真方式による印刷に比較して遜色のない記録を得ることも可能であり、作成部数が少なく済む用途に於いては、写真技術によるよりも安価であることからフルカラー画像記録分野にまで広く応用されつつある。

このインクジェット記録方式で使用する記録媒体としては、通常の印刷や筆記に使われる上質紙やコート紙を使うべく装置やインク組成の面から努力がなされて来た。しかし、装置の高速化、高精細化あるいはフルカラー化などインクジェット記録装置の性能の向上や用途の拡大に伴ない、記録媒体に対してもより高度な特性が要求されるようになった。すなわち、当該記録媒体としては、インクドットの濃度が高く、色調が明るく彩やかであること、インクの吸収が早くインクドットが重なった場合に於いてもインクが流れ出したり滲んだりしないこと、インクドットの横方向への拡散が必要以上に大きくなく、かつ周辺が

滑らかでぼやけないこと。更に記録画像が紫外線や空気中の酸素又は水に曝された場合の染料の抵抗性を低下させず、好ましくは増強させること等が要求される。

これらの問題を解決するために、従来からいくつかの提案がなされて来た。例えば特開昭52-53012号には、低サイズの原因紙に表面加工用の塗料を塗布させてなるインクジェット記録用紙が、また、特開昭53-49113号には、尿素-ホルマリン樹脂粉末を内添したシートに水溶性高分子を含浸させたインクジェット記録用紙が開示されている。これらの一般紙タイプのインクジェット記録用紙は、インクの吸収は速やかであるが、ドットの周辺がぼやけ易く、ドット濃度も低いと云う欠点がある。

また、特開昭55-5830号には、支持体表面にインク吸収性の塗層を設けたインクジェット記録用紙が開示され、また、特開昭55-51583号では被覆層中の顔料として非膠質シリカ粉末を使った例が、更に特開昭55-11829号

ではインク吸収速度の異なる2層構造を使った塗抹紙の例が開示されている。これらのコート紙タイプのインクジェット記録用紙は、ドット径やドットの形状、ドット濃度や色調の再現性と言った点では一般紙タイプのインクジェット用紙より改良されているが、これらの記録媒体に適用されるインクは水溶性染料を使った水性インクが多く、記録媒体上に形成された画像に水等がかかった場合、染料が再び溶解してしみ出したりして記録物の価値を著しく減少させる問題点がある。

そこで、この欠点を改良するために、例えば特開昭55-53591号には金属の水溶性塩を記録面に付与する例が、また特開昭56-84992号にはポリカチオン高分子電解質を表面に含有する記録媒体の例が、また、特開昭55-150396号にはインクジェット記録後、該インク中の染料とレーキを形成する耐水化剤を付与する方法が、そして更に、特開昭56-58869号には水溶性高分子を塗布した記録シートにインクジェット記録後、該水溶性高分子を不溶化すること

によって、耐水化する方法が、それぞれ開示されている。

ところが、これらの耐水化法は耐水化の効果が弱かったり、耐水化剤が染料と何らかの反応を起し染料の保存性を低下させたりして、十分な耐水性と耐光性を両立させることはなかなか困難であった。

(C) 発明の目的

本発明者らは、水性インクを用いて記録画像を得るインクジェット記録時の高速吸収性、高精細画像性、色の再現性、高濃度発現性及び記録画像の耐水性、耐光性、耐変色性等について鋭意研究し、これらを改善した記録媒体を提供することを目的とした。特に水溶性染料の黒及びマゼンタは色調や安全性の点から、画像の保存性を犠牲にして選択せざるを得ない場合もあり、この場合に記録媒体側で保存性を改良することを目的とした。

(D) 発明の構成及び作用

即ち、本発明は水性の記録液体をオリフィスから噴射、飛翔させて、記録画像を形成するインク

ジェット記録媒体に於いて、該記録媒体が、多孔性無機顔料、カチオン性樹脂及び水溶性アルミニウム塩を含有するインクジェット記録媒体である。

本発明で云う多孔性無機顔料とは、合成シリカあるいは水和アルミニウム酸化物の一次粒子を凝集させて、平均二次粒子径 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ の乾燥粉体としたもので、これらの合成シリカあるいは水和アルミニウム酸化物は水溶性原材料から水溶液中で合成された場合、その一次粒子は数 μm から数百 μm の大きさを持ち、自己凝集性を有している為、乾燥してから粉碎、分級するなり、乾燥時にスプレードライヤー等を使用して目的とする粒度に調節することによって、多孔性無機顔料とすることが出来る。

又、合成シリカや水和アルミニウム酸化物が $1\ \mu\text{m}$ 以下の微粉末となっている場合には水に分散した状態から結合剤や接着剤を加えて乾燥し、粉碎、分級したり、スプレードライヤーで噴霧乾燥することでやはり平均二次粒子直径 $0.5\ \mu\text{m}$ ~ $30\ \mu\text{m}$ の多孔性無機顔料とすることも可能である。

て生成したいわゆる合成モレキュラーシーブ等、二酸化ケイ素を主体とする合成ケイ素化合物を云う。

本発明で云う多孔質の水和アルミニウム酸化物は、硫酸アルミニウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム及びその類似物のようなアルミニウム塩か、アルミン酸のナトリウムもしくはカリ塩のようなアルミン酸アルカリ金属塩あるいはその両者の水溶性アルミニウム化合物の水溶液から中和あるいはイオン交換樹脂を用いてイオン交換して得られたゲル、これをヒドロゲルと云うが、を通常は洗浄して塩類を除去し、次に乾燥を行って、キセロゲルにすることによって得られたものを云う。乾燥にスプレー乾燥等を使うことにより速工^速に配合するに好適な粉末状にすることが出来る。またブロック状で乾燥した後で粉碎、分級を行うことで粉末状にすることも可能である。この様にして乾燥後得られる水和酸化物は、遊離水分の全部とまではいかなくとも、そのほとんどが除去されており、また結合水分も通常は幾分か除去され、

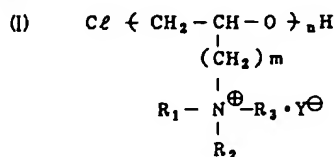
更に、コロイダルシリカ、コロイダルアルミナの如き微粒水分散物質を $0.5\ \mu\text{m}$ 以上の粒子状に成形するには U.S.P-3,855,172 号に開示されている如く、微粒物質懸濁水中で尿素-ホルマリン樹脂等を生成し、その生成条件を調節することにより、目的とする二次粒子径に造粒された多孔性無機顔料とすることも出来る。

本発明で言う合成シリカとは、四塩化ケイ素の熱分解による乾式法シリカ、ケイ酸ナトリウムの酸、二酸化炭素、アンモニウム塩などによる複分解沈殿生成物等のいわゆるホワイトカーボン、ケイ酸ナトリウムの酸などによる熱分解やイオン交換樹脂層を通して得られるシリカゾル又はこのシリカゾルを加熱熟成して得られるコロイダルシリカ、シリカゾルをゲル化させ、その生成条件をかえることによって数ミリクロンから数十ミリクロン位の一次粒子がシロキサン結合をした三次元的な二次粒子となったシリカゲル、更にはシリカゾル、ケイ酸ナトリウム、アルミン酸ナトリウム等を出発物質として 80°C ~ 120°C で加熱し

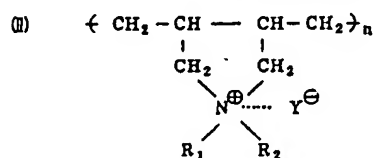
構造の大部分が不可逆的にセットされて、多孔質の固体となる。この様にして得られた多孔質の固体の細孔直径は通常 $50\ \text{\AA}$ ~ $5000\ \text{\AA}$ であり、二次粒子の水中に分散させた場合の表面電荷はプラスチャージ(カチオン性)となる。

本発明では上記多孔性無機顔料を下記無機あるいは有機の顔料と併用することも出来る。この場合、上記多孔性無機顔料は全顔料の20重量%以上、好ましくは40重量%以上使用する。併用出来る無機顔料としては例えば軽質炭酸カルシウム、重質炭酸カルシウム、カオリン(白土)、タルク、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、酸化チタン、酸化亜鉛、硫化亜鉛、炭酸亜鉛、サチンホワイト、ケイ酸アルミニウム、ケイソウ土、ケイ酸カルシウム、ケイ酸マグネシウム、合成無定形シリカ、水酸化アルミニウム、アルミナ、リトボン等の白色顔料及び有機顔料としては、ステレン系プラスチックピグメント、アクリル系プラスチックピグメント、マイクロカプセル、尿素樹脂顔料等がある。

本発明で云うカチオン性樹脂は、水に溶解した時解離してカチオン性を捉するモノマー、オリゴマーあるいはポリマーを指すが、好ましくは4級アンモニウム基を有し、特に好ましくは下記(Ⅰ)～(Ⅶ)の一般式で表わされる構造を有する化合物を云う。



式中 R_1 、 R_2 、 R_3 はアルキル基、 m は1～7、 n は2～10、 Y は酸基を表わす。



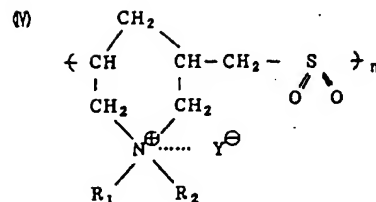
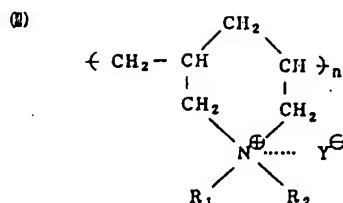
ルアミン誘導体で、ジアルルアミン化合物の環化重合によって得られ、パーコール1697 (アライドコロイド社)、Cat Floe (Calgon Corp)、PAS (日東紡績社)、ネオフィックスRPD (日華化学社製) 等を挙げることが出来る。

更に一般式(Ⅶ)で表わされる化合物は例えばネオフィックスRP-70 (日華化学社製) を挙げることが出来る。

これら一般式(Ⅰ)～(Ⅶ)で表わされるカチオン性樹脂の含有量は通常0.1～4 g/m²、好ましくは0.2～2 g/m²使用する。

本発明で云う水溶性アルミニウム塩とは、硫酸アルミニウム、硫酸アルミニウムアンモニウム、硫酸アルミニウムカリウム、硫酸アルミニウムナトリウム、硝酸アルミニウム、塩化アルミニウム等の水に易溶性のアルミニウム化合物を指す。これらのアルミニウム塩の記録媒体中への含有量は、アルミニウム分 (Al³⁺) として0.001乃至3g/m²、好ましくは0.01乃至2 g/m² である。

これら多孔性無機顔料、カチオン性樹脂及び水



(Ⅲ)～(Ⅶ)の式中 R_1 、 R_2 は $-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_3$ 、 $-CH_2-CH_2-OH$ 、 Y は酸基を表わす。

(Ⅶ) ポリアルキレンポリアミンジシアジアミドアンモニウム塩縮合物

一般式(Ⅰ)で表わされる化合物は、例えばナルポリ-607 (ナルコケミカル社製) あるいはポリフィックス601 (昭和高分子社製) があげられる。

一般式(Ⅲ)～(Ⅶ)で表わされる化合物はポリジアリ

溶性アルミニウム塩を含有する記録媒体を作るには、これらを水に分散あるいは溶解させ、必要なら通常使用される接着剤や無機顔料その他の添加剤を加えた塗工液を作成し、サイズプレス装置、グートロールコーター、エアナイフコーター、ブレードコーター、スプレー装置などで支持体に付着させ、乾燥することによって得られる。接着剤としては、例えば、酸化澱粉、エーテル化澱粉、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース等のセルロース誘導体、カゼイン、ゼラチン、大豆タン白、ポリビニルアルコール及びその誘導体、無水マレイン酸樹脂、通常のステレン-ブタジエン共重合体、メチルメタクリレート-ブタジエン共重合体等の共役ジエン系重合体ラテックス、アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステルの重合体又は共重合体等のアクリル系重合体ラテックス、エチレン酢酸ビニル共重合体等のビニル系重合体ラテックス、或はこれらの各種重合体のカルボキシル基等の官能基含有単量体による官能基変性重合体ラテックス、メラミン樹脂、

尿素樹脂、等の熱硬化合成樹脂系等の水性接着剤、及びポリメチルメタクリレート、ポリウレタン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、塩化ビニル-酢酸ビニルコポリマー、ポリビニルブチラール、アルキッド樹脂等の合成樹脂系接着剤が、単独あるいは複合して用いられる。これらの接着剤は顔料100部に対して2部~120部、好ましくは5部~50部が用いられるが顔料の結着に十分な量であればその比率は特に限定されるものではない。しかし、120部以上の接着剤を用いると接着剤の造膜により、空隙構造を減らし、あるいは空隙を極端に小さくしてしまうため、好ましくない。

その他の添加剤としては顔料分散剤、増粘剤、流動性変性剤、消泡剤、抑泡剤、離型剤、発泡剤、浸透剤、着色染料、着色顔料、螢光増白剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、防腐剤、防バイ剤、耐水化剤等を適宜配合することも出来る。

支持体としては、紙または熱可塑性樹脂フィルム of の如きシート状物質が用いられる。紙の場合はサイズ剤無添加あるいは適度なサイジングを施し

た紙で、顔料は含まれても、また含まなくてもよい。

また、熱可塑性フィルムの場合にはポリエステル、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、ポリエチレン、ポリカーボネート等の透明フィルムや、白色顔料の充填あるいは微細な発泡による白色不透明なフィルムが使用される。充填される白色顔料としては、例えば酸化チタン、硫酸カルシウム、炭酸カルシウム、シリカ、クレー、タルク、酸化亜鉛等の多くのものが使用される。

また、紙の表面にこれらの樹脂フィルムを貼り合せたり溶融樹脂によって加工したいわゆるラミネート紙等も使用可能である。これらの樹脂表面とインク受理層の接着を改善するための下引層やコロナ放電加工等が施されていてもよい。

支持体上に塗工しただけのシートは、そのままでも本発明による記録用シートとして使用出来るが、例えばスーパーカレンダー、グロスカレンダーなどで加熱及び/又は加圧下ロールニップ間を

通して表面の平滑性を与えることも可能である。この場合、スーパーカレンダー加工による過度な加工は、せっかく形成した粒子間の空隙によるインク吸収性を低下させることになるので加工程度は制限されることがある。

本発明で云う水性の記録液体とは、下記着色剤及び液媒体、その他の添加剤から成る記録液体である。

着色剤としては直接染料、酸性染料、塩基性染料、反応性染料あるいは食品用色素等の水溶性染料が好ましく用いられる。

例えば、直接染料としては

C.I.Direct Black	2 4 9 11 14 17 19 22 27 32 36 38 41 48 49 51 56 62 71 74 75 77 78 80 10 5 106 107 108 112 113 1 17 132 146 154 194
C.I.Direct Yellow	1 2 4 8 11 12 24 26 27 28 33 34 39 41 42 44 48 50 51 58 72 85 86 87 88

	98 100, 110
C.I.Direct Orange	6 8 10, 26 29 39 41 49 5 1 102
C.I.Direct Red	1 2 4 8 9 11 13 17 20, 2 3 24 28 31 33 37 39 44 46 47 48 51 59 62 63 73 75 77 80 81 83 84 85 90, 94 99 101 108 110 145 189 197 220 224 225 226 227 230
C.I.Direct Violet	1 7 9 12 35 48 51 90 94
C.I.Direct Blue	1 2 6 8 15 22 25 34 69 70 71 72 75 76 78 80 81 82 83 86 90 98 106 108 110 120 123 158 163 165 192 193 194 195 196 199 200 201 202 203 207 218 236 237 239 246 258
C.I.Direct Green	1 6 8 28 33 37 63 64
C.I.Direct Braun	1A, 2 6 25 27 44 58 95

	100, 101, 106, 112, 173, 194
	195, 209, 210, 211
酸性染料としては	
C.I. Acid Black	1, 2, 7, 16, 17, 24, 26, 28, 31 41, 48, 52, 58, 60, 63, 94, 10 7, 109, 112, 118, 119, 121, 1 22, 131, 155, 156
C.I. Acid Yellow	1, 3, 4, 7, 11, 12, 13, 14, 17, 1 8, 19, 23, 25, 29, 34, 36, 38, 4 0, 41, 42, 44, 49, 53, 55, 59 61, 71, 72, 76, 78, 99, 111, 1 14, 116, 122, 135, 161, 172
C.I. Acid Orange	7, 8, 10, 33, 56, 64
C.I. Acid Red	1, 4, 6, 8, 13, 14, 15, 18, 19, 21 26, 27, 30, 32, 34, 35, 37, 40, 42, 51, 52, 54, 57, 80, 82, 83 85, 87, 88, 89, 92, 94, 97, 106 108, 110, 115, 119, 129, 131 133, 134, 135, 154, 155, 172 176, 180, 184, 186, 187, 249

C.I. Reactive Black	1, 3, 5, 6, 8, 12, 14
C.I. Reactive Yellow	1, 2, 3, 13, 14, 15, 17
C.I. Reactive Orange	2, 5, 7, 16, 20, 24
C.I. Reactive Red	6, 7, 11, 12, 15, 17, 21, 23, 24 35, 36, 42, 63, 66
C.I. Reactive Violet	2, 4, 5, 8, 9
C.I. Reactive Blue	2, 5, 7, 12, 13, 14, 15, 17, 18 19, 20, 21, 25, 27, 28, 37, 38 40, 41
C.I. Reactive Green	5, 7
C.I. Reactive Braun	1, 7, 16

更に食品用色素としては

C.I. Food Black	2
C.I. Food Yellow	3, 4, 5
C.I. Food Red	2, 3, 7, 9, 14, 52, 87, 92, 94 102, 104, 105, 106
C.I. Food Violet	2
C.I. Food Blue	1, 2
C.I. Food Green	2, 3

などが挙げられる。

	254, 256, 317, 318
C.I. Acid Violet	7, 11, 15, 34, 35, 41, 43, 49, 75
C.I. Acid Blue	1, 7, 9, 22, 23, 25, 27, 29, 40, 41, 43, 45, 49, 51, 53, 55, 56 59, 62, 78, 80, 81, 83, 90, 92 93, 102, 104, 111, 113, 117 120, 124, 126, 145, 167, 171 175, 183, 229, 234, 236
C.I. Acid Green	3, 12, 19, 27, 41, 9, 16, 20, 25
C.I. Acid Braun	4, 14

塩基性染料としては

C.I. Basic Black	2, 8
C.I. Basic Yellow	1, 2, 11, 12, 14, 21, 32, 36
C.I. Basic Orange	2, 15, 21, 22
C.I. Basic Red	1, 2, 9, 12, 13, 37
C.I. Basic Violet	1, 3, 7, 10, 14
C.I. Basic Blue	1, 3, 5, 7, 9, 24, 25, 26, 28, 29
C.I. Basic Green	1, 4
C.I. Basic Braun	1, 12

反応性染料としては、

また水性インクの液媒体としては、水及び水溶性の各種有機溶剤、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、n-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、tert-ブチルアルコール、イソブチルアルコール等の炭素数1~4のアルキルアルコール類；ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等のアミド類；アセトン、ジアセトンアルコール等のケトンまたはケトンアルコール類；テトラヒドロフラン、ジオキサン等のエーテル類；ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、チオジグリコール、ヘキシレングリコール、ジエチレングリコール等のアルキレン基が2~6個のアルキレングリコール類；グリセリン、エチレングリコールメチルエーテル、ジエチレングリコールメチル（又はエチル）エーテル、トリエチレングリコール

モノメチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテル類等が挙げられる。

これらの多くの水溶性有機溶剤の中でもジエチレングリコール等の多価アルコール、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールの低級アルキルエーテルは好ましいものである。

その他の添加剤としては例えばPH調節剤、金属封鎖剤、防カビ剤、粘度調整剤、表面張力調整剤、湿潤剤、界面活性剤、及び防錆剤等が挙げられる。

本発明により、多孔性無機顔料、カチオン性樹脂及び水溶性アルミニウム塩を含有する記録媒体は、水性記録液体の吸収能力が高く、画像の濃度及び色彩性が良好で画像の耐水性が充分であり、かつ画像の耐光性が良好で変色が少ない。特に水溶性黒色染料及びマゼンタ染料の耐光性改良に効果があるが、なぜそうなるのかその理由は定かではない。

インクジェット適性の測定は下記の方法によ

うて、ター RD 514 で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の値とした。数値が高い程耐水性が良好である。

インク吸収速度は、シャープ製又はキャノン製インクジェットプリンターを用いて、赤印字（マゼンタ+イエロー）のベタ印字直後（約1秒後）に紙送りして、ペーパー押えロール又は指等に接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。

更に、吸収容量は、ポリエチレングリコール（PEG 400）/水が1/1の溶液を用いて20℃で10秒間一定面積のインク受層に接触させ、余分な液を吸収紙で取除いて、インク受層中に吸収された溶液の重量を測定し、平米当りのグラム数として算出した値を用いた。

(4) 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

実施例1

た。

色濃度はシャープ製インクジェットカラーイメージプリンター（10-700）でシアン(C)、マゼンタ(M)、イエロー(Y)、ブラック(Bk)の各インクでベタ印写して得た画像について、濃度をマクベスデンシトメーター RD 514 で測定した値を用いた。

耐光性はキャノン製インクジェットプリンター（A-1210）を用いて、C、M、Y、Bkの各インクでベタ印写して得た画像部について、キセノンフェードメーター（スガ試験機株式会社製、FAL-25X-HCL型）で40℃、60%、照度41w/m²で40時間照射し、照射前後の色濃度をマクベスデンシトメーター RD 514 で測定し、照射後の色濃度を照射前の色濃度で除した値の百分率を耐光性（残存率）として示した。

耐光性は同じキャノン製インクジェットプリンターを用いて、C、M、Y、Bkの各インクでベタ印写して得た画像部について30℃の流水に3分間浸漬し、浸漬前後の濃度をマクベスデンシトメ

ーター RD 514 で測定し、浸漬後濃度を浸漬前濃度で除した百分率を耐水性の値とした。数値が高い程耐水性が良好である。

インク吸収速度は、シャープ製又はキャノン製インクジェットプリンターを用いて、赤印字（マゼンタ+イエロー）のベタ印字直後（約1秒後）に紙送りして、ペーパー押えロール又は指等に接触させ、汚れが出るか出ないかで判定した。

更に、吸収容量は、ポリエチレングリコール（PEG 400）/水が1/1の溶液を用いて20℃で10秒間一定面積のインク受層に接触させ、余分な液を吸収紙で取除いて、インク受層中に吸収された溶液の重量を測定し、平米当りのグラム数として算出した値を用いた。

(4) 実施例

以下に本発明の実施例を挙げて説明するが、これらの例に限定されるものではない。尚実施例に於いて示す部及び%は重量部及び重量%を意味する。

実施例1

戸水度370 ml ccのLBKP 80部、戸水度410 ml ccのNBKP 20部、内填用タルク10部、内填用クレ-3部、ロジンサイズ剤（ニューフォー100 ディックハーキュレス社製）0.5部、バンド2.5部からなるスラリーから、長網抄紙機にて坪量68 g/m²の原紙を抄造し、抄造時にサイズプレス装置で酸化澱粉を1.5 g/m²付着させて酸性コート原紙を製造した。この原紙のステキヒトサイズ度は33秒であった。

塗工液として、多孔性無機顔料の合成シリカ（サイロイド620、富士デヴィソン社製）100部、水溶性樹脂のポリビニルアルコール（PVA 117、クラレ社製）90部、カチオン性樹脂のポリフィックス601（昭和高分子社製）10部、硫酸アルミニウム（Al₂(SO₄)₃・18H₂O）20部、その他消泡剤、螢光剤少量から成る濃度16%の水性塗工液を作り、エアナイフコーターで前記酸性原紙に固型分9 g/m²になるように塗抹、乾燥した。次いで軽くスーパーカレンダーを通して、実施例1の記録用紙とした。この記録用紙のベック

平滑度は110秒であった。本記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表1に示す。

比較例1

実施例1の塗工液から硫酸アルミニウムを抜いた他は実施例1と全く同様にして、比較例1の記録用紙を得た。この記録用紙のベック平滑度は102秒であった。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表1に示す。

比較例2

実施例1の塗工液からカチオン性樹脂を抜いた他は実施例1と全く同様にして、比較例2の記録用紙を得た。この記録用紙のベック平滑度は101秒であった。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表1に示す。

比較例3

実施例1の塗工液中の多孔性無機顔料(サイロイド620)を塗工用カオリン(ウルトラホワイター90 エンゲルハード社製)100部と置換えた他は実施例1と全く同様にして比較例3の記録用紙を得た。

この記録用紙のベック平滑度は310秒であった。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表1に示す。

比較例4

実施例1の塗工液中の硫酸アルミニウムに代えて塩化カルシウムを使った他は実施例1と全く同様にして比較例4の記録用紙を得た。この記録用紙のベック平滑度は110秒であった。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表1に示す。

表 1

項目 記録用紙	色 濃 度 (O.D.)				耐 水 性 例				耐 光 性 例				吸 収 容 量 g/m ²	吸 収 速 度 *1
	C	M	Y	B4	C	M	Y	B4	C	M	Y	B4		
実 施 例 1	1.11	1.05	0.94	1.11	96	97	100	99	95	95	100	95	12.8	○
比 較 例 1	1.14	1.06	0.99	1.06	96	96	100	97	95	77	100	76	11.6	○
# 2	1.11	1.01	0.92	1.04	73	7	97	30	97	78	98	91	12.1	○
# 3	0.70	0.70	0.62	0.68	96	95	99	99	96	92	100	95	4.4	×
# 4	1.10	1.05	0.95	1.07	96	96	100	98	96	90	100	77	12.6	○

*1 キヤノンプリンター A1210 使用

実施例2~7

水度370 ml csfのLBKP 80部、水度400 ml csfのNBKP 20部、重質炭酸カルシウム13部、カチオン澱粉1部、アルキルケテンダイマーサイズ剤（ハーコンW ディックハーキェレス社製）0.12部及びポリアルキレンポリアミンエピクロヒドリン樹脂0.4部から成るスラリーから、長網抄紙機にて坪量68 g/m²の原紙を抄造し、抄造時にサイズプレス装置で酸化澱粉を固型分で1.5 g/m²付着させて中性コート原紙を製造した。この原紙のステキヒトサイズ度は35秒であった。

第1塗工液として、合成シリカ（ニップシールLP、日本シリカ工業社製）100部を水400部に分散したスラリーをビスコミルを通して、凝集粒子を粉砕し、ポリビニルアルコール15部を加えて濃度1.8%の水性第1塗工液を作り、エアナイフコーターで前記中性コート原紙に固型分13 g/m²になるように塗抹、乾燥し下塗り紙を作製した。次いで第2塗工液として合成シリカ（サイ

ロイド74、富士デグィンソン社製）100部、水溶性樹脂のポリビニルアルコール（PVA117、クラレ社製）40部、カチオン性樹脂としてネオフィックスRP-70（日華化学社製）7部、無水硫酸アルミニウム（ $Al_2(SO_4)_3$ ）を各々1部、5部、10部、20部、40部、60部、その他、消泡剤少量から成る濃度1.3%の第2塗工液を作り、エアナイフコーターで前記第1塗工液下塗り紙の上に、固型分5 g/m²になるように塗抹、乾燥した。次いでスーパーカレンダーを通して各々実施例2、3、4、5、6、7、の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表2に示す。

比較例5

実施例2~7で使用した第2塗工液中の無水硫酸アルミニウムを無添加とした他は実施例2~7と全く同様にして比較例5の記録用紙とした。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表2に示す。

実施例8

実施例4で使用した無水硫酸アルミニウムに代えて硫酸アルミニウムカリウム（ $KAl(SO_4)_2$ ）10部を使用した他は実施例2~7と全く同様にして実施例8の記録用紙を得た。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表2に示す。

実施例9

実施例4で使用した無水硫酸アルミニウムに代えて塩化アルミニウム（ $AlCl_3$ ）10部を使用した他は実施例2~7と全く同様にして実施例8の記録用紙を得た。この記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表2に示す。

比較例6~10

実施例8で使用した硫酸アルミニウムカリウムに代えて各々、 KCl 、 $NaCl$ 、 Na_2SO_4 、 $CaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $ZnCl_2$ を使用した他は実施例8と全く同様にして各々比較例6、7、8、9、10の記録用紙を得た。これらの記録用紙についてインクジェット適性を評価した結果を表2に示す。

表 2

項目 記録用紙	色 濃 度 (O.D.)				耐 水 性 価				耐 光 性 価				吸 収 容 量 %/m ²	吸 収 速 度 * 2
	C	M	Y	B4	C	M	Y	B4	C	M	Y	B4		
実施例 2	1.10	1.04	0.98	1.06	97	96	100	97	96	91	100	92	25.3	○
" 3	1.12	1.06	0.99	1.07	97	96	100	98	96	92	100	94	24.5	○
" 4	1.13	1.05	0.99	1.07	98	96	100	98	96	92	100	96	23.1	○
" 5	1.13	1.06	0.98	1.07	96	97	100	99	95	95	100	95	23.3	○
" 6	1.14	1.06	0.99	1.06	97	97	100	99	96	96	100	97	22.5	○
" 7	1.14	1.06	0.98	1.09	97	97	100	98	97	97	100	97	20.8	○
比較例 5	1.12	1.05	0.98	1.08	96	96	100	99	96	63	100	68	25.5	○
実施例 8	1.19	1.04	0.98	1.06	96	97	100	100	96	95	100	95	23.8	○
" 9	1.18	1.04	0.99	1.06	96	96	100	100	96	95	100	96	23.3	○
比較例 6	1.13	1.06	0.98	1.08	97	96	100	99	96	71	100	72	22.7	○
" 7	1.12	1.07	0.98	1.06	96	96	100	98	96	71	100	72	23.5	○
" 8	1.12	1.07	0.97	1.06	96	97	100	99	96	77	100	76	23.3	○
" 9	1.11	1.06	0.99	1.07	95	96	99	98	96	75	100	74	22.3	○
" 10	1.13	1.05	0.99	1.07	97	96	100	99	96	78	100	76	22.6	○

* 2 シャーププリンター IO-700 使用

(5) 発明の効果

多孔性無機顔料、カチオン性樹脂及び水溶性アルミニウム塩の全てを含有する実施例1～9に於いては、色濃度、吸収性、耐水性などのインクジェット適性は全て比較例と同等又は優れていて、しかも、耐光性特に黒(B4)及びマゼンタMに於いては比較例はその残存率が低いのに、本発明による実施例に於いては、極めて優れていることが認められる。